

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 11 月 21 日 (21.11.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/093670 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 8/02, 8/10 (74) 代理人: 西川 繁明 (NISHIKAWA, Shigeaki); 〒116-0014 東京都荒川区東日暮里三丁目43番9号 ビジュアル・シティー401号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/04542
- (22) 国際出願日: 2002 年 5 月 10 日 (10.05.2002) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-142391 2001 年 5 月 11 日 (11.05.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 呉羽化学工業株式会社 (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒103-8552 東京都中央区日本橋堀留町一丁目9番11号 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 西畑 直光 (NISHIHATA, Naomitsu) [JP/JP]; 〒974-8686 福島県いわき市錦町落合16 呉羽化学工業株式会社錦総合研究所内 Fukushima (JP). 多田 正人 (TADA, Masahito) [JP/JP]; 〒974-8686 福島県いわき市錦町落合16 呉羽化学工業株式会社錦総合研究所内 Fukushima (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SEPARATOR FOR SOLID STATE POLYMER TYPE FUEL CELL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 固体高分子型燃料電池用セパレータ及びその製造方法

(57) Abstract: A separator for solid state polymer type fuel cell formed of a resin composition containing a thermoplastic resin, conductive carbon black having a bulk density of not lower than 0.3 g/ml and a DPB oil absorption of not higher than 150 ml/100 g, and added with a conductive filler having a volume resistivity of lower than $1\Omega\cdot\text{cm}$, as required. A method for producing a separator for solid state polymer type fuel cell by injection molding that resin composition.

(57) 要約:

熱可塑性樹脂、嵩密度0.3 g/ml以上かつDBP吸油量150 ml/100 g以下の導電性カーボンブラック、及び必要に応じて体積抵抗率 $1\Omega\cdot\text{cm}$ 未満の導電性充填材を含有する樹脂組成物から形成された固体高分子型燃料電池用セパレータ。該樹脂組成物を射出成形する固体高分子型燃料電池用セパレータの製造方法。

WO 02/093670 A1

明細書

固体高分子型燃料電池用セパレータ及びその製造方法

5

技術分野

本発明は、固体高分子型燃料電池用セパレータ及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、成形性、導電性、機械的特性に優れ、耐熱性、耐薬品性、寸法安定性、ガス不透過性などが良好で、しかも低コストの固体高分子型燃料電池用セパレータ及びその製造方法に関する。

10

背景技術

近年、クリーンで便利なエネルギー源として、燃料電池が注目されている。燃料電池は、天然ガス、メタノール、石炭ガス化ガスなどの原燃料を改質して得られる水素と、空気中の酸素から電気エネルギーを得る装置である。燃料電池の作動原理は、水の電気分解の逆動作に基づくものであり、水素と酸素を送り込むことによって、水が生成するとともに、直流電力が得られるというものである。

燃料電池は、発電効率が高く、電気と熱を同時に利用することができ、大気汚染物質の排出量や騒音が少なく環境保全性に優れており、エネルギー回収率も内燃機関に比べて高くできるという優れた特性を有している。燃料電池は、使用される電解質の種類によって、リン酸型、熔融炭酸塩型、固体酸化物型、固体高分子型などに分類されている。

これらの中でも、イオン交換樹脂膜を電解質として使用する固体高分子型燃料電池は、60～80℃程度の低温作動で高出力密度が得られるため、ビルや工場における比較的小型の発電装置、一般家庭における小型発電装置、無公害自動車用電源、その他の分散型電源として開発が進められている。

図1に示すように、固体高分子型燃料電池は、固体高分子からなるイオン交換樹脂膜1をプロトン伝導体の固体電解質として用い、膜1の両面にガス拡散電極

層 2, 3 を接合した全固体構造となっている。アノード 3 側に水素、カソード 2 側に酸素または空気を供給すると、アノード 3 側で水素が酸化されてプロトンと電子を生成する。プロトンは、水分子を伴って膜 1 中を移動し、対極のカソード 2 側で外部回路 4 (負荷 5) から供給された電子とともに、酸素の還元に使われて水を生ずる。

固体高分子型燃料電池には、種々のタイプがあるが、一般的に、図 1 に示す膜-電極接合体の両側に、図 2 に示すように、シール用のガスケット 8, 9 を介して、極室分離やガス供給流路の機能を持つ導電性のセパレータ 6, 7 を密着させて積層する。固体高分子型燃料電池は、このような単セルを多数積層したスタックの形で使用される。

セパレータは、極室分離の機能の他に、ガス流路やマニホールド形成機能、冷却機能、物質の均一分配機能を持つモジュールの基本的構成材料である。より具体的に、固体高分子型燃料電池用セパレータは、燃料電池セルへ流入する反応ガスの流路を確保するとともに、燃料電池セルで発電した電気エネルギーを外部へ伝達したり、燃料電池セルで生じた熱を外部へ放熱する機能を備えている必要がある。

セパレータの材料としては、イオン交換樹脂膜の表面が強酸性を有するので耐酸性を有するとともに、良好な導電性を持つガス不透過性のカーボン板が多く用いられており、その表面にガス流路を形成するための溝加工が施されている。しかし、切削による溝加工などの高価な機械加工を必要とするため、セパレータのコストが固体高分子型燃料電池の全コストに占める比率が高いという問題があった。そこで、セパレータに関する様々な改良提案がなされている。

特開平 5-109415 号公報には、イオン交換膜を使用する燃料電池用ガスセパレータとして、エッチングによりガス供給溝やマニホールドなどを形成した純銅板を用いることが提案されている。しかし、金属板は、重量が重いこと、流路を形成するための加工費が高いこと、電極とセパレータ間の接触抵抗が大きく出力が十分に得られないことなどの問題があった。

特開平 1 1 - 1 2 6 6 2 2 号公報及び特開平 1 1 - 1 2 6 6 2 1 号公報には、ステンレス鋼を基材とし、カーボン系粒子を分散させた金属または金属合金からなるメッキ層が基材表面に形成されており、かつ、カーボン系粒子がメッキ層表面に露出している低温型燃料電池用セパレータが提案されている。しかし、この

5 セパレータは、重量が重いこと、流路を形成するための機械加工費が高いこと、メッキ層の剥離が懸念され長期信頼性に難点があることなどの問題があった。

WO 9 7 / 0 2 6 1 2 号公報には、特定の粒子径を有する膨張黒鉛粉末が熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂あるいはその焼成物中に分散されている炭素複合材料からなる固体高分子電解質型燃料電池用セパレータが提案されている。しかし、膨

10 張黒鉛は、ハンドリング性が悪く、大量生産する場合には、コスト高になることが避けられない。また、膨張黒鉛は、へき開性を有するため、一般的な押出機により炭素複合材料を作製する場合、膨張黒鉛を高充填することができず、固体高分子型燃料電池用セパレータとして要求される十分な導電性が得られない。圧縮成形により炭素複合材料からなるセパレータを製造する場合には、機械加工によ

15 り酸化剤ガスや燃料ガス供給溝を形成しなければならないため、生産性が悪く、コスト高になる。

特開 2 0 0 0 - 2 4 3 4 0 9 号公報には、炭素粉末と熱硬化性樹脂からなる炭素-樹脂硬化成形体から形成された固体高分子型燃料電池用セパレータが提案されている。しかし、炭素-樹脂硬化成形体から形成されたセパレータは、コスト

20 が高く、しかも、軽量化のために薄肉化した場合、強度が低く、燃料電池として要求される機械的特性を満足できないという問題があった。

固体高分子型燃料電池用セパレータには、高導電性、低ガス透過性であるとともに、機械的特性、耐熱性、耐薬品性、寸法安定性に優れることが要求される。また、コストを低減するために、切削などの高価な機械加工を要しないセパレー

25 タの製造方法が求められている。そのため、前述のように、樹脂と導電性炭素材料とからなる複合材料を用いることも提案されている。このような複合材料は、プレス加工や射出成形などにより、セパレータ成形時に溝やマニホールドなどの

加工も可能であることが期待されている。

しかし、樹脂と導電性炭素材料との複合材料は、樹脂成分によって電気抵抗が大きくなりやすい。樹脂成分の割合を低くして電気抵抗を下げ、かつ、セパレータを薄層化することが望ましいが、それによって、成形性、微細加工性、機械的強度などが低下する。

発明の開示

本発明の課題は、成形性、導電性、機械的特性に優れ、耐熱性、耐薬品性、寸法安定性、ガス不透過性などが良好で、しかも低コストの固体高分子型燃料電池用セパレータ及びその製造方法を提供することにある。

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究した結果、熱可塑性樹脂、嵩密度が 0.3 g/ml 以上かつDBP吸油量が $150 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以下の導電性カーボンブラック、及び必要に応じて体積抵抗率 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の導電性充填材を含有する樹脂組成物を成形することにより、優れた諸特性を示す固体高分子型燃料電池用セパレータの得られることを見出した。

該樹脂組成物は、導電性カーボンブラックあるいは導電性カーボンブラックと導電性充填材を高充填しても、押出成形性及び射出成形性に優れており、例えば、射出成形することにより、複雑な形状のセパレータであっても成形することが可能である。しかも、本発明のセパレータは、導電性及び機械的強度に優れている。

該樹脂組成物は、導電性カーボンブラックあるいは導電性カーボンブラックと導電性充填材を高充填すると、流動性が不足し、精密な形状に成形することが困難な場合がある。そこで、さらに研究したところ、該樹脂組成物に沸点 250°C 以下の液状物を混合してから射出成形する方法に想到した。本発明のセパレータは、樹脂組成物の成形時に、その表面に微細な流路などの形成が可能である。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

かくして、本発明によれば、熱可塑性樹脂(A) $10 \sim 80$ 質量%、嵩密度 0.3 g/ml 以上かつDBP吸油量 $150 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以下の導電性カーボンブ

ラック(B) 20～70質量%、及び体積抵抗率 $1\Omega\cdot\text{cm}$ 未満の導電性充填材(C) 0～40質量%を含有する樹脂組成物から形成された固体高分子型燃料電池用セパレータが提供される。

また、本発明によれば、熱可塑性樹脂(A) 10～80質量%、嵩密度 $0.3\text{g}/\text{ml}$ 以上かつDBP吸油量 $150\text{ml}/100\text{g}$ 以下の導電性カーボンブラック(B) 20～70質量%、及び体積抵抗率 $1\Omega\cdot\text{cm}$ 未満の導電性充填材(C) 0～40質量%を含有する樹脂組成物を射出成形する固体高分子型燃料電池用セパレータの製造方法が提供される。

10

図面の簡単な説明

図1は、固体高分子型燃料電池の基本構成を示す断面図である。

図2は、固体高分子型燃料電池の単セルの一例を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

15 熱可塑性樹脂(A)

本発明で使用する熱可塑性樹脂は、特に限定されず、例えば、ポリアミド、ポリアセタール、熱可塑性ポリエステル、ポリオレフィン、ポリ α -キシレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリウレタン、ポリジメチルシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、
20 レン、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル、ABS樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィドケトン、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリエーテルニトリル、フッ素樹脂、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、
25 樹脂、ジアリルテレフタレート樹脂、液晶ポリマー、またはこれらの樹脂の変性物等が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

ポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン46、芳香族系ナイロンなどが挙げられる。熱可塑性ポリエステルとしては、全芳香族ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどが挙げられる。ポリオレフィンの具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリイソプレン、ポリブテンなどが挙げられる。

フッ素樹脂としては、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン共重合体、ポリフッ化ビニル、エチレン/テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン/クロロトリフルオロエチレン共重合体、プロピレン/テトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン/クロロトリフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン/エチレン/イソブチレン共重合体、エチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン/エチルビニルエーテル共重合体等が挙げられる。

これらの熱可塑性樹脂の中でも、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリフェニレンスルフィド等のポリアリーレンスルフィド；液晶ポリマー；ポリフッ化ビニリデン；全芳香族ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル；ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリエーテルエーテルケトンからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂が好ましい。熱可塑性樹脂としては、ポリプロピレン、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマー、及びポリフッ化ビニリデンからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂であることがより好ましい。

熱可塑性樹脂(A)の配合割合は、10～80質量%であり、好ましくは15～

- 70質量%、より好ましくは25～65質量%、特に好ましくは30～55質量%である。熱可塑性樹脂の配合割合が大きすぎると、体積抵抗率を十分に低くすることができず、所望の体積抵抗率を有する固体高分子型燃料電池用セパレータを得ることが困難になる。熱可塑性樹脂の配合割合が小さすぎると、成形性が悪くなるとともに、機械的特性が低くなりすぎる。

導電性カーボンブラック(B)

- 本発明で使用する導電性カーボンブラックは、嵩密度0.3g/ml以上かつDBP吸油量150ml/100g以下であることが必要である。嵩密度とDBP吸油量の条件を満足する限り、導電性カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、オイルファーネスブラック、サーマルブラック、チャンネルブラックなどの各種タイプのものを用いることができる。

- 樹脂組成物中に導電性カーボンブラックを高充填し、体積抵抗率を十分に低くするためには、好ましくは0.4g/ml以上、より好ましくは0.45g/ml以上の嵩密度を有する導電性カーボンブラックを用いることが望ましい。嵩密度の上限は、特にないが、好ましくは0.6g/ml、より好ましくは0.55g/ml程度である。

- 嵩密度が小さすぎる導電性カーボンブラックを使用した場合には、押出機でペレットを作製する際に、導電性カーボンブラックのフィードむらの影響を受けやすく、また、押出機内での導電性カーボンブラックの占有体積が大きくなりすぎるため、長時間にわたって安定して押出成形することができず、ペレットなどの樹脂組成物の生産性に問題が生じる。

- 導電性カーボンブラックのDBPの吸油量は、ASTM D-2414で規定された方法で測定する。すなわち、測定装置(Absorptometer)のチャンバー中に導電性カーボンブラックを入れ、次いで、そのチャンバー中に、一定の速度でDBP(n-ジブチルフタレート)を加える。DBPを吸収するに従い、導電性カーボンブラックの粘度は上昇し、ある程度に達した時までに吸収したDBPの量からDBP吸油量を算出する。粘度の検出は、トルクセンサーで行う。

導電性カーボンブラックの配合割合は、20～70質量%であり、好ましくは25～65質量%、より好ましくは30～63質量%、特に好ましくは35～60質量%である。導電性カーボンブラックの配合割合が大きすぎると、樹脂組成物の成形性が悪くなるとともに、成形物の機械的特性が低くなりすぎる。導電性
5 カーボンブラックの配合割合が小さすぎると、体積抵抗率を十分に低くすることができず、所望の体積抵抗率を有する固体高分子型燃料電池用セパレータを得ることが困難になる。

導電性充填材 (C)

本発明では、押出成形性または射出成形性の向上、機械的強度の向上、導電性
10 の向上等の目的で、体積抵抗率が $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の導電性充填材を使用する。本発明で使用する導電性充填材とは、導電性カーボンブラック以外の導電性充填材を意味する。

本発明で使用する体積抵抗率が $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の導電性充填材としては、特に制限はないが、例えば、炭素繊維、黒鉛、金属粉末等が挙げられる。熱可塑性樹脂の種類や樹脂組成物に求められる要求性能に応じて、導電性充填材を選択することが好ましい。具体的には、機械的特性や導電性の観点からは、炭素繊維が好ましい。成形性や導電性の観点からは、黒鉛が好ましい。導電性の観点からは、金属粉末が好ましい。これらの導電性充填材は、それぞれ単独で使うことができるが、2種以上を組み合わせることで、複数の特性を改良する
20 こともできる。

本発明で使用する炭素繊維には、特に制限はなく、セルロース系、ポリアクリルニトリル系（PAN系）、リグニン系、ピッチ系等の種々の炭素繊維を使用することができる。炭素繊維の平均繊維径は、 $0.1\ \text{mm}$ 以下であることが好ましい。平均繊維径が大きすぎると、固体高分子型燃料電池用セパレータを成形した場合に、良好な外観の成形物を得ることが難しくなる。炭素繊維は、平均繊維長が $30\ \mu\text{m}$ 以上の短繊維であることが好ましい。平均繊維長が $30\ \mu\text{m}$ 未満の炭素繊維を用いると、クリープ特性、弾性率、強度等の機械的特性の改善効果が小
25

さくなる。ただし、平均繊維長が30 μm 以上の炭素繊維を用いても、樹脂成分などとの熔融混練や成形などによって、成形物中での平均繊維長は、かなり短くなっている。

本発明で使用する黒鉛は、特に制限はなく、コークス、タール、ピッチ等を高温で黒鉛化処理した人造黒鉛、鱗片状黒鉛、鱗状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、膨張黒鉛を用いることができる。

本発明で使用する導電性充填材の体積抵抗率は、 $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であり、その下限は、通常、金属粉末や金属繊維等の金属材料の体積抵抗率である。体積抵抗率が $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の導電性充填材の配合割合は、0～40質量%であり、好ましくは2～35質量%、より好ましくは3～30質量%である。多くの場合、導電性充填剤の割合が5～25質量%程度で良好な結果を得ることができるが、それ以上であってもよい。導電性充填材の配合割合が大きすぎると、樹脂組成物の成形性が悪くなるとともに、成形物の機械的特性が低くなりやすい。導電性充填材の配合割合が小さすぎると、体積抵抗率を十分に低くすることが難しくなった

り、所望の体積抵抗率を有する固体高分子型燃料電池用セパレータを得ることが困難になりやすいので好ましくない。

その他の充填剤

本発明の固体高分子型燃料電池用セパレータには、さらに機械的強度や耐熱性を上げることを目的に、各種充填剤を配合することができる。充填剤としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維、シリカ繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化珪素繊維、硼素繊維、チタン酸カリ繊維等の無機繊維状物；ステンレス、アルミニウム、チタン、鋼、真鍮等の金属繊維状物；ポリアミド、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等の高融点有機繊維状物質；等の繊維状充填剤が挙げられる。

また、充填剤としては、例えば、マイカ、シリカ、タルク、アルミナ、カオリン、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、フェライト、クレー、ガラス粉、酸化亜鉛、炭酸ニッケル、酸化鉄、石英粉末、炭酸マグネシウム、硫酸バ

リウム等の粒状または粉末状充填剤を挙げることができる。

- これらの充填剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせで使用することができる。充填剤は、必要に応じて、集束剤または表面処理剤により処理されていてもよい。集束剤または表面処理剤としては、例えば、エポキシ系化合物、
- 5 物、イソシアネート系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物の官能性化合物が挙げられる。これらの集束剤や表面処理剤は、充填剤に対して予め表面処理または集束処理を施して用いるか、あるいは樹脂組成物の調製の際に同時に添加してもよい。

その他の添加剤

- 10 本発明の固体高分子型燃料電池用セパレータには、前記以外の添加剤として、例えば、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン樹脂（MBS）、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体（EPDM）、エポキシ基含有 α -オレフィン共重合体のような衝撃改質剤；エチレングリシジルメタクリレートのような樹脂改良剤；炭酸亜鉛、炭酸ニッケルのような金属腐食防止剤；ペンタエリスリトール
- 15 ルテトラステアレートのような滑剤；熱硬化性樹脂、酸化防止剤、紫外線吸収剤、ボロンナイトライドのような核剤、難燃剤、染料や顔料等の着色剤、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンワックス等の固体潤滑性を有する添加剤等を適宜添加することができる。特に、導電性カーボンブラックあるいは導電性カーボンブラックと導電性充填材の配合割合が高い場合は、固体潤滑性を有する添加剤
- 20 を10質量%以下の割合で添加して、成形性を改良することが有効である。

固体高分子型燃料電池用セパレータの製造方法

- 本発明の固体高分子型燃料電池用セパレータは、熱可塑性樹脂材料に一般的に適用される熔融加工法により製造することができる。好ましい製造方法は、二段階に分けられる。一段階目は、樹脂組成物のペレット化であり、一般に熱可塑性
- 25 樹脂組成物の調製に用いられる設備と方法により行うことができる。例えば、各原料成分をヘンシェルミキサー、タンブラー等により予備混合し、必要があればガラス繊維等の充填剤を加えてさらに混合した後、1軸もしくは2軸押出機また

はバンバリーミキサー等のニーダを使用して混練し、押し出して成形用ペレットとする。混練物を粉碎して成形用ペレットとすることもできる。

原料成分の一部をマスターバッチとして調製してから、残りの成分と混合する方法を採用してもよい。また、各成分の分散性を高めるために、使用する原料の一部を粉碎し、粒径を揃えて混合し、熔融押出することも可能である。

導電性カーボンブラックあるいは導電性カーボンブラックと導電性充填材の配合割合が高い場合には、使用する熱可塑性樹脂と親和性が高い沸点250℃以下の液状物と混合することにより流動性を高める方法が有効である。このような液状物としては、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド化合物；N-メチル-ε-カプロラクタム、N-メチル-2-ピロリドン（以下、「NMP」と略記）、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン等のN-アルキルピロリドン化合物またはN-シクロアルキルピロリドン化合物；1，3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン等のN，N-ジアルキルイミダゾリジノン化合物；テトラメチル尿素等のテトラアルキル尿素化合物；ヘキサメチルリン酸トリアミド等のヘキサアルキルリン酸トリアミド化合物；等が挙げられる。

二段階目は、樹脂組成物のペレットを成形し、固体高分子型燃料電池用セパレータを得る方法であり、コストの面からは、射出成形により固体高分子型燃料電池用セパレータを形成する方法が好ましく採用される。射出成形に際して、ペレット化の際に使用した熱可塑性樹脂(A)と親和性が高い沸点250℃以下の液状物と混合して射出成形することにより、流動性を高める方法が有効である。流動性を高めるために混合した液状物は、金型内のガスベントから排出されるように、金型の設計、射出条件などを工夫することも品質面で好ましい。

より具体的に、樹脂組成物を射出成形するに際し、樹脂組成物100重量部に対して、沸点250℃以下の液状物を1～900重量部の割合で混合してから射出成形し、かつ、射出成形機の金型内から該液状物を排出する方法が好ましい。この液状物の混合割合は、好ましくは5～500重量部、より好ましくは10～300重量部、特に好ましくは15～150重量部である。

セパレータ表面に流路を形成したり、マニホールドを形成するために、金型の形状を工夫することが好ましい。本発明の樹脂組成物は、射出成形性に優れているため、精密加工が可能である。もちろん、必要に応じて、射出成形で得られたセパレータを機械加工したり、炭素製のシートまたはフィルムをセパレータ表面
5 に貼り合せたり、金属を蒸着することも可能である。

本発明のセパレータの体積抵抗率は、好ましくは $0.001 \sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$ 、より好ましくは $0.005 \sim 0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 、特に好ましくは $0.01 \sim 0.3 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である。本発明のセパレータの曲げ強度は、好ましくは 40 MPa 以上、より好ましくは 45 MPa 以上、特に好ましくは 50 MPa 以上である。
10 曲げ強度の上限は、熱可塑性樹脂の種類や添加剤成分の種類と配合割合などによって異なるが、好ましくは 200 MPa 、より好ましくは 150 MPa である。

実施例

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、
15 本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。物性の測定方法は、以下に示すとおりである。

(1) 体積抵抗率

JIS K-7194 (導電性プラスチックの4探針法による抵抗率測定試験法)に準拠して測定した。

20 (2) 曲げ強度

ASTM D-790に準拠して、曲げ強度を測定した。

(3) 押出／射出成形性

押出成形によるペレットの製造、及びペレットを用いた射出成形による試験片の製造を行い、押出成形及び射出成形がともに良好である場合に、「良好」である
25 と評価し、安定した押出成形ができない場合を「不良」と評価した。

[実施例1]

ポリプロピレン (PP ; グランドポリマー社製グランドポリプロJ108M)

40質量%、導電性カーボンプラック（三菱化学社製#33B、嵩密度0.47
g/ml、DBP吸油量76ml/100g）55質量%、及び炭素繊維（東邦
レーヨン社製ベスファイトHTA3000、PAN系炭素繊維）5質量%をタン
ブラーミキサーで均一にドライブレンドし、45mmφの2軸混練押出機（池貝
鉄鋼社製PCM-45）へ供給し、熔融押出してペレットを作製した。得られた
5 ペレットを乾燥した後、射出成型機（東芝機械社製IS-75）を用いて、射出
成形して曲げ強度測定用の試験片を作製した。

ペレット作製時には安定して押出成形をすることができ、ペレットの射出成形
性も良好であった。試験片は、体積抵抗率が $0.06 \Omega \cdot \text{cm}$ で、曲げ強度が6
10 5 MPaであり、導電性及び機械的特性に優れていた。結果を表1に示す。

[実施例2]

表1に示す各成分を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、ペレット及び
試験片を作製した。実施例2では、樹脂組成物の潤滑性を向上させるために、ポ
リエチレンワックス（PE WAX；三井石油化学社製ハイワックス220P）
15 を添加した。ペレット作製時には安定して押出成形をすることができ、ペレット
の射出成形性も良好であった。試験片は、体積抵抗率が $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ で、曲
げ強度が60 MPaであり、導電性及び機械的特性に優れていた。結果を表1に
示す。

[実施例3]

20 ポリフッ化ビニリデン（PVDF；呉羽化学工業社製KFポリマーW10）5
5 質量%、導電性カーボンプラック（三菱化学社製#33B）35質量%、炭素
繊維（東邦レーヨン社製ベスファイトHTA3000）5質量%、及び黒鉛（日
本黒鉛工業社製人造黒鉛HAG-15）5質量%を用いたこと以外は、実施例1
と同様にして、ペレット及び試験片を作製した。ペレット作製時には安定して押
25 出成形をすることができ、ペレットの射出成形性も良好であった。試験片は、体
積抵抗率が $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ で、曲げ強度が60 MPaであり、導電性及び機械的
特性に優れていた。結果を表1に示す。

[実施例4]

PVDF（呉羽化学工業社製KFポリマーW10）50質量%、導電性カーボンブラック（三菱化学社製#33B）45質量%、及び炭素繊維（東邦レーヨン社製ベスファイトHTA3000）5質量%をタンブラーミキサーで均一にドライブレンドし、45mmφの2軸混練押出機（池貝鉄鋼社製PCM-45）へ供給し、熔融押出してペレットを作製した。得られたペレットを乾燥した。

ペレット（樹脂組成物）100重量部に対して、N-メチル-2-ピロリドン（NMP；沸点202℃）100重量部を混合し、混合物を射出成型機（東芝機械社製IS-75）に供給して、射出成形し、曲げ強度測定用の試験片を作製した。NMPは、射出成型機の金型内に設けられたガスベントを通じ、金型外に排出された。ペレット作製時には安定して押出成形をすることができ、ペレットとNMPとの混合物の射出成形性も良好であった。試験片は、体積抵抗率が0.01Ω・cmで、曲げ強度が55MPaであり、導電性及び機械的特性に優れていた。結果を表1に示す。

15 [実施例5]

ポリフェニレンスルフィド（PPS；呉羽化学工業社製フォートロンKPSW202A）45質量%、導電性カーボンブラック（三菱化学社製#33B）45質量%、炭素繊維（東邦レーヨン社製ベスファイトHTA3000）5質量%及び黒鉛（日本黒鉛工業社製人造黒鉛HAG-15）5質量%を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、ペレット及び試験片を作製した。ペレット作製時には安定して押出成形をすることができ、ペレットの射出成形性も良好であった。試験片は、体積抵抗率が0.15Ω・cmで、曲げ強度が82MPaであり、導電性及び機械的特性に優れていた。結果を表1に示す。

[実施例6]

25 表1に示す各成分を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてペレットを作製し、乾燥した。ペレット（樹脂組成物）100重量部に対して、NMP20重量部を混合し、混合物を射出成型機（東芝機械社製IS-75）に供給して、射出

成形し、曲げ強度測定用の試験片を作製した。NMPは、射出成型機の金型内に設けられたガスベントを通じ、金型外に排出された。ペレット作製時には安定して押出成形をすることができ、ペレットとNMPとの混合物の射出成形性も良好であった。試験片は、体積抵抗率が $0.03\Omega\cdot\text{cm}$ で、曲げ強度が 75MPa であり、導電性及び機械的特性に優れていた。結果を表1に示す。

〔実施例7〕

表1に示す各成分を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてペレットを作製し、乾燥した。ペレット（樹脂組成物）100重量部に対して、NMP100重量部を混合し、混合物を射出成型機（東芝機械社製IS-75）に供給して、射出成形し、曲げ強度測定用の試験片を作製した。NMPは、射出成型機の金型内に設けられたガスベントを通じ、金型外に排出された。ペレット作製時には安定して押出成形をすることができ、ペレットとNMPとの混合物の射出成形性も良好であった。試験片は、体積抵抗率が $0.01\Omega\cdot\text{cm}$ で、曲げ強度が 55MPa であり、導電性及び機械的特性に優れていた。結果を表1に示す。

〔実施例8〕

液晶ポリマー（LCP；上野製薬社製UENO-LCP2000）40質量%、導電性カーボンブラック（三菱化学社製#33B）55質量%、及び黒鉛（日本黒鉛工業社製人造黒鉛HAG-15）5質量%を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、ペレット及び試験片を作製した。ペレット作製時には安定して押出成形をすることができ、ペレットの射出成形性も良好であった。試験片は、体積抵抗率が $0.03\Omega\cdot\text{cm}$ で、曲げ強度が 90MPa であり、導電性及び機械的特性に優れていた。結果を表1に示す。

〔実施例9〕

液晶ポリマー（LCP；上野製薬社製UENO-LCP2000）40質量%、導電性カーボンブラック（三菱化学社製#33B）35質量%、及び黒鉛（日本黒鉛工業社製人造黒鉛HAG-15）25質量%を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、ペレット及び試験片を作製した。ペレット作製時には安定して押

出成形をすることができ、ペレットの射出成形性も良好であった。試験片は、体積抵抗率が $0.01\Omega\cdot\text{cm}$ で、曲げ強度が 85MPa であり、導電性及び機械的特性に優れていた。結果を表1に示す。

[比較例1]

- 5 PP (グラントポリマー社製グラントポリプロJ108M) 77質量%、導電性カーボンブラック (三菱化学社製#33B) 18質量%、及び炭素繊維 (東邦レーヨン社製ベスファイトHTA3000) 5質量%を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、ペレット及び試験片を作製した。ペレット作製時には安定して押出成形をすることができ、ペレットの射出成形性も良好であった。しかし、
10 導電性カーボンブラックの配合割合が小さいため、試験片の体積抵抗率は、 $20\Omega\cdot\text{cm}$ と高く、十分な導電性を得ることができなかった。

[比較例2]

- PP (グラントポリマー社製グラントポリプロJ108M) 70質量%、導電性カーボンブラック (三菱化学社製MA600B、嵩密度 0.25g/ml 、D
15 BP吸油量 $124\text{ml}/100\text{g}$) 25質量%、及び炭素繊維 (東邦レーヨン社製ベスファイトHTA3000) 5質量%をタンブラーミキサーで均一にドライブレンドし、 $45\text{mm}\phi$ の2軸混練押出機 (池貝鉄鋼社製PCM-45) へ供給し、熔融押出してペレットを作製しようと試みた。しかし、モーター過負荷で押出機が停止してしまい、安定した押出ができなかった。嵩密度が小さな導電性カーボンブラックを用いると、押出成形性が悪くなることが分かった。試験片は、
20 作製できなかった。結果を表1に示す。

[比較例3]

- PVDF (呉羽化学工業社製KFポリマーW10) 75質量%、導電性カーボンブラック (三菱化学社製MA600B) 20質量%、及び炭素繊維 (東邦レー
25 ヨン社製ベスファイトHTA3000) 5質量%をタンブラーミキサーで均一にドライブレンドし、 $45\text{mm}\phi$ の2軸混練押出機 (池貝鉄鋼社製PCM-45) へ供給し、熔融押出してペレットを作製しようと試みた。しかし、モーター過負

荷で押出機が停止してしまい、安定した押出ができなかった。嵩密度が小さな導電性カーボンブラックを用いたことが押出成形性を悪化させた原因であると推定される。試験片は、作製できなかった。結果を表1に示す。

〔比較例4〕

- 5 PPS（呉羽化学工業社製フォートロンKPS W202A）85質量%、導電性カーボンブラック（ライオン社製ケッチェンブラックEC600JD、嵩密度0.15g/ml、DBP吸油量495ml/g）10質量%、及び炭素繊維（東邦レーヨン社製ベスファイトHTA3000）5質量%をタンブラーミキサーで均一にドライブレンドし、45mmφの2軸混練押出機（池貝鉄鋼社製PCM-45）へ供給し、溶融押出してペレットを作製しようと試みた。しかし、モーター過負荷で押出機が停止してしまい、安定した押出ができなかった。嵩密度が小さく、DBP吸油量が大きな導電性カーボンブラックを用いたことが押出成形性を悪化させた原因であると推定される。試験片は、作製できなかった。結果を表1に示す。

15 〔比較例5〕

- LCP（上野製薬社製UENO-LCP2000）35質量%、及び黒鉛（日本黒鉛工業社製人造黒鉛HAG-15）65質量%を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、ペレット及び試験片を作製した。ペレット作製時には安定して押出成形をすることができ、ペレットの射出成形性も良好であった。しかし、試験片は、体積抵抗率が $2\Omega \cdot \text{cm}$ で、導電性が不十分であった。結果を表1に示す。

〔比較例6〕

- 25 LCP（上野製薬社製UENO-LCP2000）25質量%、及び黒鉛（日本黒鉛工業社製人造黒鉛HAG-15）75質量%を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、ペレットを作製しようと試みた。しかし、ペレット作製時に、モーター過負荷で押出機が停止してしまい、安定した押出ができなかった。試験片は、作製できなかった。結果を表1に示す。

表1

		実施例									比較例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6
熱可塑性樹脂	PP	40	30	-	-	-	-	-	-	-	77	70	-	-	-	-
	PVDF	-	-	55	50	-	-	-	-	-	-	-	75	-	-	-
	PPS	-	-	-	-	45	40	30	-	-	-	-	-	85	-	-
	LCP	-	-	-	-	-	-	-	40	40	-	-	-	-	35	25
導電性カーボン ブラック	A	55	60	35	45	45	50	65	55	35	18	-	-	-	-	-
	B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	20	-	-	-
	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-
炭素繊維		5	5	5	5	5	5	-	-	-	5	5	5	5	-	-
黒鉛		-	-	5	-	5	5	5	5	25	-	-	-	-	65	75
添加剤	PE WAX	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
液状物	NMP	-	-	-	100	-	20	100	-	-	-	-	-	-	-	-
体積抵抗率 Ω・cm		0.06	0.01	0.1	0.01	0.15	0.03	0.01	0.03	0.01	20	-	-	-	2	-
曲げ強度 MPa		65	60	60	55	82	75	55	90	85	60	-	-	-	45	-
押出/射出成形性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良	不良	良好	不良

(脚注)

- (1) PP : ポリプロピレン ; グランドポリプロ J 1 0 8 M (グランドポリマー社製)
- (2) PVDF : ポリフッ化ビニリデン ; KF ポリマー W 1 0 (呉羽化学工業社製)
- (3) PPS : ポリフェニレンスルフィド ; フォートロン KPSW 2 0 2 A (呉羽化学工業社製)
- (4) LCP : 液晶ポリマー ; UENO-LCP 2 0 0 0 (上野製薬社製)
- (5) 導電性カーボンブラック A : # 3 3 B、嵩密度 0. 4 7 g / m l、DBP 吸油量 7 6 m l / 1 0 0 g (三菱化学社製)
- (6) 導電性カーボンブラック B : MA 6 0 0 B、嵩密度 0. 2 5 g / m l、DBP 吸油量 1 2 4 m l / 1 0 0 g (三菱化学社製)
- (7) 導電性カーボンブラック C : ケッチェンブラック EC 6 0 0 J D、嵩密度 0. 1 5 g / m l、DBP 吸油量 4 9 5 m l / 1 0 0 g (ライオン社製)
- (8) 炭素繊維 : PAN 系炭素繊維 ; ベスファイト HTA 3 0 0 0 (東邦レーヨン社製)
- (9) 黒鉛 : 人造黒鉛 HAG-1 5 (日本黒鉛工業社製)
- (10) PE WAX : ポリエチレンワックス ; ハイワックス 2 2 0 P (三井石油化学社製)
- (11) NMP : N-メチル-2-ピロリドン

産業上の利用可能性

本発明によれば、成形性、導電性、機械的特性に優れ、耐熱性、耐薬品性、寸法安定性、ガス不透過性などが良好で、しかも低コストの固体高分子型燃料電池用セパレータが提供される。また、本発明によれば、該固体高分子型燃料電池用セパレータの製造方法が提供される。

請求の範囲

1. 熱可塑性樹脂(A) 10～80質量%、嵩密度0.3g/ml以上かつDBP吸油量150ml/100g以下の導電性カーボンブラック(B) 20～70
5 質量%、及び体積抵抗率 $1\Omega\cdot\text{cm}$ 未満の導電性充填材(C) 0～40質量%を含有する樹脂組成物から形成された固体高分子型燃料電池用セパレータ。
2. 熱可塑性樹脂(A)が、ポリオレフィン、ポリアリーレンスルフィド、液晶ポリマー、ポリフッ化ビニリデン、熱可塑性ポリエステル、ポリアミド、ポリ
10 アセタール、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、及びポリエーテルエーテルケトンからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂である請求項1記載の固体高分子型燃料電池用セパレータ。
3. 熱可塑性樹脂(A)が、ポリプロピレン、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマー、及びポリフッ化ビニリデンからなる群より選ばれる少なくとも1種
15 の熱可塑性樹脂である請求項1記載の固体高分子型燃料電池用セパレータ。
4. 導電性カーボンブラック(B)の嵩密度が0.4g/ml以上である請求項1記載の固体高分子型燃料電池用セパレータ。
- 20 5. 導電性カーボンブラック(B)の嵩密度が0.45g/ml以上である請求項1記載の固体高分子型燃料電池用セパレータ。
6. 導電性カーボンブラック(B)のDBP吸油量が100ml/100g以下である請求項1記載の固体高分子型燃料電池用セパレータ。
25
7. 導電性充填材(C)が、炭素繊維及び黒鉛からなる群より選ばれる少なく

とも1種の導電性充填材である請求項1記載の固体高分子型燃料電池用セパレータ。

8. 熱可塑性樹脂(A)の配合割合が15～70質量%である請求項1記載の
5 固体高分子型燃料電池用セパレータ。

9. 導電性カーボンブラック(B)の配合割合が25～65質量%である請求
項1記載の固体高分子型燃料電池用セパレータ。

10 10. 導電性充填材(C)の配合割合が2～35質量%である請求項1記載の
固体高分子型燃料電池用セパレータ。

11. 樹脂組成物が、固体潤滑性を有する添加剤を10質量%以下の割合で
含有するものである請求項1記載の固体高分子型燃料電池用セパレータ。

15

12. 体積抵抗率が $0.001 \sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$ である請求項1記載の固体高分子
型燃料電池用セパレータ。

13. 曲げ強度が40MPa以上である請求項1記載の固体高分子型燃料電
20 池用セパレータ。

14. 熱可塑性樹脂(A)10～80質量%、嵩密度 0.3 g/ml 以上かつ
DBP吸油量 $150 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以下の導電性カーボンブラック(B)20～7
0質量%、及び体積抵抗率 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の導電性充填材(C)0～40質量%を
25 含有する樹脂組成物を射出成形する固体高分子型燃料電池用セパレータの製造方
法。

15. 樹脂組成物を射出成形するに際し、樹脂組成物100重量部に対して、沸点250℃以下の液状物を1～900重量部の割合で混合してから射出成形し、かつ、射出成形機の金型内から該液状物を排出する請求項14記載の製造方法。

5 16. 樹脂組成物のペレットと液状物との混合物を射出成形機の金型内に射出し、その際、金型内のガスベントから液状物を排出する請求項15記載の製造方法。

10 17. 液状物が、アミド化合物、N-アルキルピロリドン化合物、N-シクロアルキルピロリドン化合物、N, N-ジアルキルイミダゾリジノン化合物、テトラアルキル尿素化合物、またはヘキサアルキルリン酸トリアミド化合物である請求項15記載の製造方法。

15 18. N-アルキルピロリドン化合物がN-メチル-2-ピロリドンである請求項17記載の製造方法。

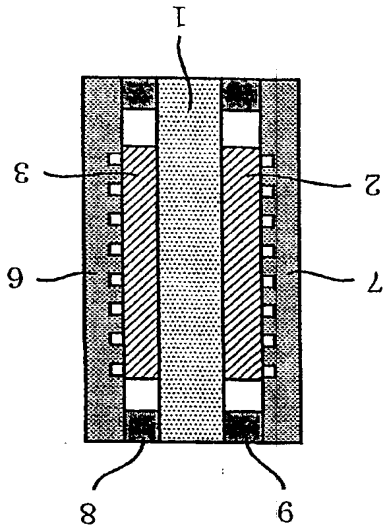


図 2

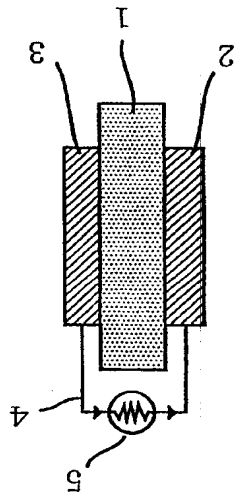


図 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04542

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M8/02, 8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M8/02, 8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-55493 A (Nisshinbo Industries, Inc.), 27 February, 2001 (27.02.01), Claims; Par. Nos. [0031] to [0061] (Family: none)	1-18
Y	JP 8-117598 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 14 May, 1996 (14.05.96), Par. No. [0011] (Family: none)	1-18
Y	JP 2000-100447 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 07 April, 2000 (07.04.00), Par. No. [0014] (Family: none)	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
17 June, 2002 (17.06.02)

Date of mailing of the international search report
02 July, 2002 (02.07.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04542

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-167826 A (Tokai Carbon Co., Ltd.), 23 June, 1998 (23.06.98), Par. No. [0012] (Family: none)	1-18
Y	JP 10-125337 A (Nippon Carbon Co., Ltd.), 15 May, 1998 (15.05.98), Par. No. [0018] (Family: none)	1-18
Y	JP 2000-223133 A (Nippon Carbon Co., Ltd.), 11 August, 2000 (11.08.00), Claims (Family: none)	1-18
Y	JP 2001-122677 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 08 May, 2001 (08.05.01), Claims; Par. No. [0036] (Family: none)	7,10
Y	JP 2000-17179 A (Nichias Corp.), 18 January, 2000 (18.01.00), Claims; Par. No. [0016] (Family: none)	7,10
Y	JP 9-104014 A (Honda Motor Co., Ltd.), 22 April, 1997 (22.04.97), Par. Nos. [0009], [0019] (Family: none)	11,15-18
Y	JP 8-133846 A (Kabushiki Kaisha Hitachi Metal AFT), 28 May, 1996 (28.05.96), Par. No. [0006] (Family: none)	11,15-18
Y	JP 5-104642 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 27 April, 1993 (27.04.93), Par. No. [0007] (Family: none)	16

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ H01M8/02, 8/10		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ H01M8/02, 8/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-55493 A (日清紡績株式会社) 2001.02.27, 【特許請求の範囲】, 【0031】-【0061】 (ファミリーなし)	1-18
Y	JP 8-117598 A (田中貴金属工業株式会社) 1996.05.14, 【0011】 (ファミリーなし)	1-18
Y	JP 2000-100447 A (田中貴金属工業株式会社) 2000.04.07, 【0014】 (ファミリーなし)	1-18
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	17.06.02	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 高木 康晴 電話番号 03-3581-1101 内線 3475
		4X 2930 

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 10-167826 A (東海カーボン株式会社) 199 8. 06. 23, 【0012】 (ファミリーなし)	1-18
Y	J P 10-125337 A (日本カーボン株式会社) 199 8. 05. 15, 【0018】 (ファミリーなし)	1-18
Y	J P 2000-223133 A (日本カーボン株式会社) 20 00. 08. 11, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-18
Y	J P 2001-122677 A (大阪瓦斯株式会社) 200 1. 05. 08, 【特許請求の範囲】, 【0036】 (ファミリー なし)	7, 10
Y	J P 2000-17179 A (ニチアス株式会社) 2000. 01. 18, 【特許請求の範囲】, 【0016】 (ファミリーな し)	7, 10
Y	J P 9-104014 A (本田技研工業株式会社) 1997. 04. 22, 【0009】, 【0019】 (ファミリーなし)	11, 15-18
Y	J P 8-133846 A (株式会社日立メタル・エー・エフ・ テイー) 1996. 05. 28, 【0006】 (ファミリーなし)	11, 15-18
Y	J P 5-104642 A (住友ゴム工業株式会社) 1993. 04. 27, 【0007】 (ファミリーなし)	16

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)